

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

УДК 620.17+539.32; 548.55; 549.455+546.161+546.655

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ CeF_3

© 2019 г. Н. Л. Сизова^{1,*}, Д. Н. Каримов^{1,**}, Т. Б. Косова¹, Д. С. Лисовенко²¹ Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова ФНИИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия² Институт проблем механики им. А. Ю. Ишлинского РАН, Москва, Россия

* E-mail: nsizova37@mail.ru

** E-mail: dnkarimov@gmail.com

Поступила в редакцию 14.05.2019 г.

После доработки 14.05.2019 г.

Принята к публикации 21.05.2019 г.

Впервые изучена анизотропия механических характеристик кристаллов CeF_3 (пр. гр. $P\bar{3}c1$), выращенных из расплава методом Бриджмена. Проанализированы изменчивость модуля Юнга, модуля сдвига и коэффициента Пуассона, измерена микротвердость кристаллов по Виккерсу H_V плоскостей (0001) и (10 $\bar{1}0$) при комнатной температуре, значения H_V которых составляют 2.9 и 2.3 ГПа соответственно (при нагрузке $P = 60$ г). Для кристаллов CeF_3 определены плоскости первичной спайности $\{11\bar{2}0\}$, которые являются плоскостями скольжения, и плоскости вторичной спайности $\{10\bar{1}0\}$, $\{0001\}$. Найдена корреляция формы отпечатков индентора Виккерса с анизотропией величины модуля Юнга.

DOI: 10.1134/S0023476119060201

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы CeF_3 принадлежат к группе трифторидов редкоземельных элементов RF_3 ($P\bar{3}\bar{O}$, $R = \text{La, Ce, Pr, Nd}$) со структурой тисонита. Они находят применение как быстрые высокоплотные сцинтилляторы для физики высоких энергий [1–3], электролиты для ионики твердого тела [4–6], конструкционные оптические [7–10], магнитооптические [11–13] и лазерные [14, 15] материалы.

Температура плавления CeF_3 составляет $T_m = 1716 \pm 10$ К [16], его некоторые термодинамические свойства изучены в [17].

Кристаллическая структура CeF_3 и других тисонитовых RF_3 изучалась многократно [18, 19]. Тип тисонита является диморфным и имеет низкотемпературную тригональную (пр. гр. $P\bar{3}c1$, $Z = 6$) и высокотемпературную гексагональную (пр. гр. $P6_3/mmc$, $Z = 2$) модификации. Структуры этих модификаций различаются незначительно, не всегда определяются в работах и могут сосуществовать в одном кристалле, переход между ними осуществляется постепенно и может быть отнесен к типу “размытого”, затрагивающего только анионную подрешетку. Элементарная ячейка тригонального CeF_3 показана на рис. 1. Структура кристаллов представляет собой чередующиеся гексагональные плотноупакованные катионные слои, ионы фтора занимают три неэквивалент-

ные структурные позиции. Тригональная модификация склонна к двойникованию.

С точки зрения оптических свойств кристаллы CeF_3 являются одноосными отрицательными. Дисперсия показателей преломления CeF_3 в видимом диапазоне спектра исследована в [7, 20]. Величина $n_o = 1.6200(2)$ для длины волны $\lambda = 0.546$ мкм, двулучепреломление $\Delta n \sim 0.007$ [21].

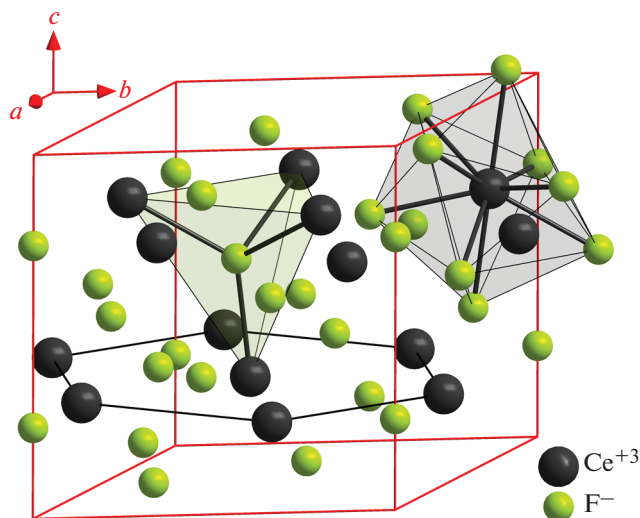


Рис. 1. Элементарная ячейка кристалла CeF_3 (пр. гр. $P\bar{3}c1$).

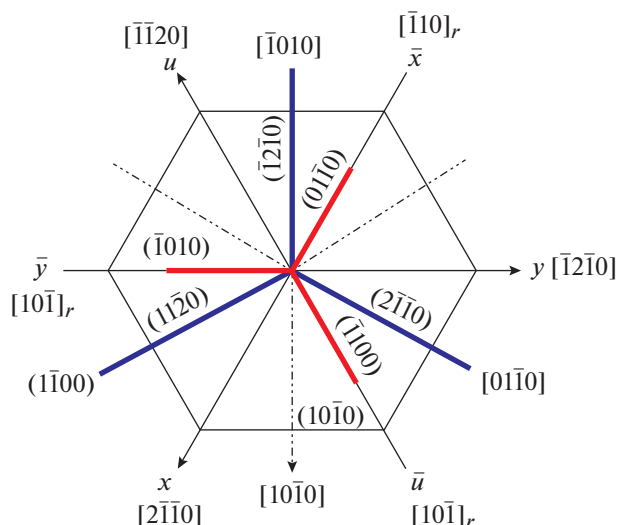


Рис. 2. Кристаллографические направления и плоскости в кристалле CeF_3 в гексагональной и ромбоэдрической (r) установках.

Анизотропия физических свойств (кроме оптических) кристаллов CeF_3 и RF_3 практически не изучалась.

Данных о механических свойствах кристаллов CeF_3 и других изоструктурных RF_3 ($R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) недостаточно. Упругие свойства кристаллов RF_3 ($R = \text{La} - \text{Nd}$) изучались в [22, 23] и могут быть описаны в рамках гексагональной симметрии. Величины упругих модулей RF_3 растут по ряду с увеличением атомного номера R . Усредненные значения микротвердости кристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$ ($0 < x < 0.15$) приведены в [24] без связи с кристаллографической ориентацией образцов. Для чистого LaF_3 получено значение $H_V = 2.43(1)$ ГПа (при нагрузке $P = 35$ г).

Природный аналог изучаемого кристалла — минерал флюоцерит-(Се) (тисонит) — представляет собой твердый раствор трифторидов РЗЭ с преобладанием CeF_3 . Этот минерал является хрупким, характеризуется твердостью по шкале Мооса 4.5–5, имеет среднюю спайность по плоскостям $\{0001\}$ и $\{11\bar{2}0\}$ [25].

В настоящей работе впервые изучена анизотропия механических характеристик кристалла CeF_3 , рассчитаны технические коэффициенты упругости (модуль Юнга, модуль сдвига и коэффициент Пуассона) и измерена микротвердость по Виккерсу для плоскостей (0001) и $(10\bar{1}0)$. При описании структуры кристаллов CeF_3 использована гексагональная система координат (рис. 2).

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выращивание кристаллов CeF_3 проводилось из расплава методом Бриджмена в установке с резистивным нагревом и графитовым тепловым узлом. В качестве исходной шихты использовался порошок CeF_3 (99.99%, LANHIT), а в качестве фторирующего агента — газообразный CF_4 . Добавки в шихту раскислителей, таких как PbF_2 , не применялись из-за упрочняющего влияния их остаточных количеств на механические характеристики кристаллов [24]. Температурный градиент в ростовой зоне составлял 100 К/см, скорость вывода тигля ~ 5 мм/ч. Скорость охлаждения кристаллов не превышала 50 К/ч. Ориентация кристаллов в процессе роста не контролировалась.

Были получены кристаллы CeF_3 диаметром до 30 мм и длиной до 60 мм, не имеющие трещин и рассеивающих включений. При ударном воздействии в кристаллах CeF_3 выявляется отчетливая спайность по плоскостям типа $\{11\bar{2}0\}$. По данным [26] кристаллы $\text{La}_x\text{R}_{1-x}\text{F}_3$ ($R = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) легко раскалываются при охлаждении в жидком азоте по плоскостям $\{0001\}$ и $\{11\bar{2}0\}$.

Рентгенофазовый анализ кристаллов проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (излучение $\text{CuK}\alpha$). Выращенные кристаллы CeF_3 были однофазны, принадлежали к структурному типу тисонита (пр. гр. $P\bar{3}c1$) и имели параметры решетки $a = 0.71312(1)$, $c = 0.72877(1)$ нм, близкие к данным [19]. Плотность кристаллов $\rho = 6.080(6)$ г/см³ (измерена методом гидростатического взвешивания).

Технические коэффициенты упругости. В гексагональной установке модуль Юнга кристалла CeF_3 характеризуется пятью независимыми коэффициентами податливости: $s_{11} = 7.64$, $s_{33} = 5.14$, $s_{44} = 29.2$, $s_{12} = -3.3$, $s_{13} = -1.22$ ТПа⁻¹ [27] и дополнительным условием $s_{66} = 2(s_{11} - s_{12})$. Выражение для модуля Юнга имеет вид

$$\frac{1}{s_{11}E} = 1 + (\Pi_1 - \Pi_{01} \sin^2 \theta) \cos^2 \theta,$$

где $\Pi_{01} \equiv \frac{\delta}{s_{11}}$, $\Pi_{02} \equiv \frac{s_{33} - s_{11}}{s_{11}}$, $\delta \equiv s_{11} + s_{33} - 2s_{13} - s_{44}$ [28].

Модуль Юнга E в плоскости $(10\bar{1}0)$ зависит лишь от одного угла Эйлера θ , который отсчитывается от направления $[0001]$. Безразмерные параметры Π_1 , Π_{01} и размерный параметр δ являются характеристиками степени анизотропии гексагональных кристаллов. Для гексагональных кристаллов могут наблюдаться три экстремальных значения модуля Юнга:

$$E_1 = E_{[0001]} = \frac{1}{s_{33}}, \quad E_2 = E_{[\bar{1}2\bar{1}0]} = \frac{1}{s_{11}}$$

$$\text{и} \quad E_3 = \frac{4\Pi_{01}}{4\Pi_{01} - (\Pi_1 - \Pi_{01})^2 s_{11}}.$$

Третий экстремум может достигаться при дополнительном условии

$$\cos^2 \theta_3 = \frac{\Pi_{01} - \Pi_1}{2\Pi_{01}}.$$

Численный анализ изменчивости модуля Юнга в плоскости $(10\bar{1}0)$ показывает, что $E_{[0001]} = 195$ и $E_{[\bar{1}2\bar{1}0]} = 131$ ГПа. Третье экстремальное значение $E_3 = 100$ ГПа наблюдается при угле $\theta_3 = 50.2^\circ$. Для кристалла CeF_3 модули Юнга $E_1 = E_{[0001]}$ и E_3 являются глобальными максимумом и минимумом соответственно, а $E_2 = E_{[\bar{1}2\bar{1}0]}$ — локальный максимум.

В плоскости (0001) модуль Юнга принимает постоянное значение $E = 131$ ГПа, так как данная плоскость является плоскостью изотропии. Ориентационные зависимости модуля Юнга для изученных плоскостей приведены на рис. 3.

Численный анализ изменчивости модуля сдвига и коэффициента Пуассона на основе данных [28, 29] показывает, что они меняются в пределах от 34.2 до 65.7 ГПа и от 0.16 до 0.48 соответственно.

Таким образом, для кристалла CeF_3 наблюдается значительная анизотропия модуля Юнга и модуля сдвига с коэффициентом анизотропии, близким к двум.

Микротвердость по Виккерсу H_V измеряли на приборе ПМТ-3 при комнатной температуре с нагрузками P в интервале 60–100 г. Величину микротвердости определяли по формуле

$$H_V [\text{кгс/мм}^2] = 1854P/d^2,$$

где P — нагрузка на индентор, г; d — диагональ отпечатка, мкм. Погрешность измерений H_V не превышала 10%. Картины индентирования плоскостей (0001) , $(10\bar{1}0)$ изучали методами оптической микроскопии. Для исследований использовались полированные образцы толщиной 2 мм, вырезанные параллельно кристаллографическим плоскостям (0001) , $(10\bar{1}0)$, $(\bar{1}2\bar{1}0)$ с точностью ориентировки их поверхностей до 1° . Диагонали индентора Виккерса ориентировали параллельно направлениям $[\bar{1}010]$ и $[\bar{1}2\bar{1}0]$ на базисной плоскости (0001) , направлениям $[0001]$ и $[\bar{1}2\bar{1}0]$ на плоскости $(10\bar{1}0)$. Полученные в работе значения H_V для кристалла CeF_3 приведены в табл. 1.

Картины индентирования плоскости базиса (0001) кристаллов CeF_3 представлены на рис. 4.

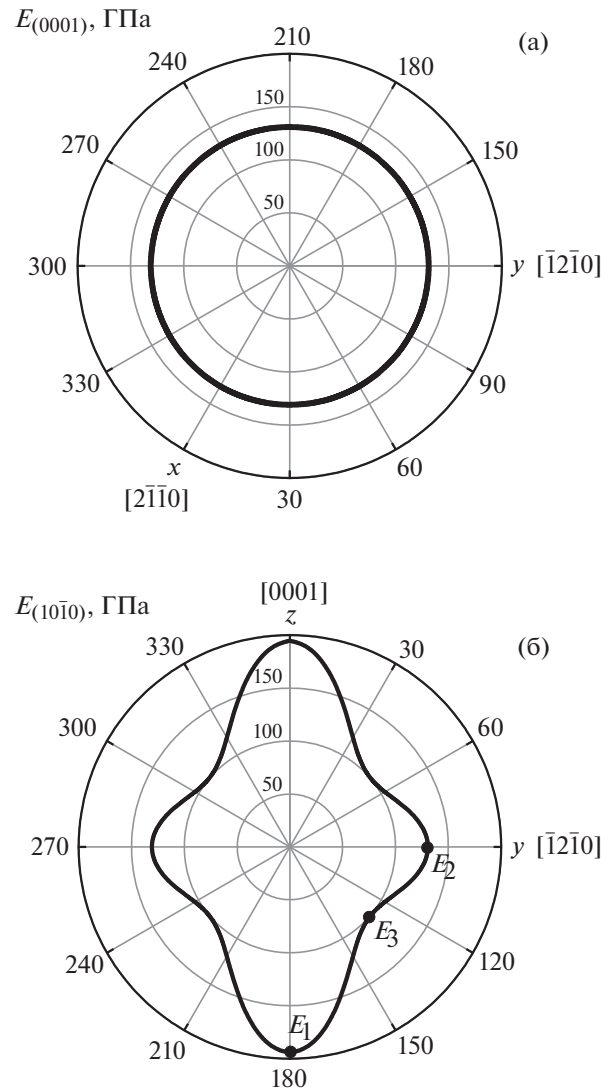


Рис. 3. Ориентационные зависимости модуля Юнга для плоскостей (0001) (а) и $(10\bar{1}0)$ (б) кристалла CeF_3 .

Восстановленный отпечаток индентора Виккерса не искажен и имеет форму правильного квадрата при любой ориентации диагоналей индентора, что свидетельствует об отсутствии анизотропии твердости I рода (т.е. об отсутствии зависимости

Таблица 1. Анизотропия микротвердости кристалла CeF_3 (при нагрузке $P = 60$ г)

Плоскость	Ориентация диагоналей индентора	H_V , ГПа	Коэффициент анизотропии $K_I = H_{V \max}/H_{V \min}$
(0001)	$[\bar{1}010]$, $[\bar{1}2\bar{1}0]$	2.9	1.00
$(10\bar{1}0)$	$[0001]$	2.3	1.33
	$[\bar{1}2\bar{1}0]$	2.8	
	$[\bar{1}2\bar{1}0]$	2.1	

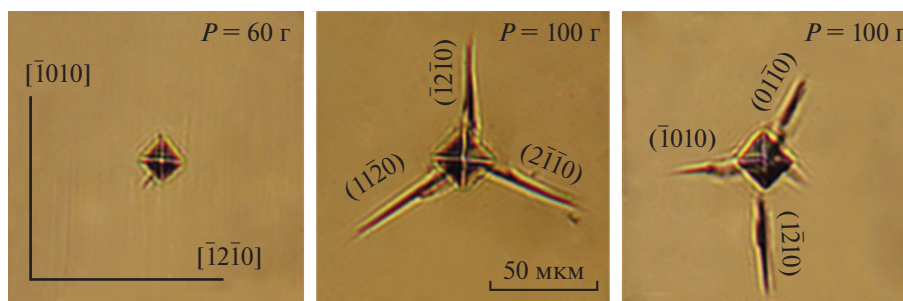


Рис. 4. Картины индентирования плоскости (0001) кристалла CeF_3 при разных нагрузках на индентор.

значений микротвердости от положения индентора относительно кристаллографических направлений в плоскости измерения) и согласуется с изотропностью модуля Юнга на плоскости (0001).

Отпечаток индентора на плоскости (0001) всегда четкий, при нагрузке на индентор $P = 60$ г проявляется одна трещина по плоскости $(11\bar{2}0)$ в направлении $[1\bar{1}00]$. При увеличении нагрузки на индентор до $P = 100$ г появляются характерные трещины по плоскостям $\{11\bar{2}0\}$, которые являются плоскостями первичной спайности в кристалле CeF_3 . В ряде случаев кроме этих трещин появляются трещины по плоскостям $\{10\bar{1}0\}$ в направлениях $\langle 1\bar{2}\bar{1}0 \rangle$, что говорит о существовании в изучаемом кристалле вторичной спайности по этим плоскостям, когда разрушение по плоскостям первичной спайности затруднено в силу дефектности образцов.

Особенностью кристалла CeF_3 является то, что разрушение при индентировании на плоскости (0001) всегда происходит только по основным кристаллографическим направлениям в отличие, например, от тригональных кристаллов лангасита

$\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (пр. гр. $P321$), для которых разрушение носит случайный характер [30].

На плоскости $(10\bar{1}0)$ восстановленные отпечатки индентора имеют форму ромба, вытянутого вдоль направления $[1\bar{2}\bar{1}0]$ при ориентации диагоналей индентора в направлениях $[0001]$ и $[1\bar{2}\bar{1}0]$ (рис. 5). Это указывает на наличие анизотропии микротвердости I рода на этой плоскости и позволяет определить величины H_V в направлениях $[0001]$, $[1\bar{2}\bar{1}0]$ и коэффициент анизотропии I рода $K_I = H_{V\max}/H_{V\min} = 1.33$ (табл. 1). Коэффициент анизотропии II рода (разная микротвердость на различных кристаллографических плоскостях кристалла) $K_{II} = H_{V(0001)}/H_{V(10\bar{1}0)} = 1.26$. Анизотропия восстановления отпечатка индентора на плоскости $(10\bar{1}0)$ согласуется с анизотропией модуля Юнга (рис. 2).

Трещины на плоскости $(10\bar{1}0)$ образуются по плоскостям $(1\bar{2}\bar{1}0)$ и (0001) . Обращает на себя внимание заметное изменение формы восстановленного отпечатка на этой плоскости при повороте индентора Виккерса на 45° относительно направления $[1\bar{2}\bar{1}0]$. Стороны отпечатка приобретают выпуклую форму, а при направлении диагоналей индентора вдоль направлений $[0001]$, $[1\bar{2}\bar{1}0]$ стороны отпечатка слегка вогнуты (рис. 5). Согласно [31], если искажение рельефа поверхности кристалла при вдавливании индентора такое, что центры сторон отпечатка лежат на более высоком уровне, чем его углы, то возникают отпечатки с выпуклыми сторонами; если центры сторон находятся на более низком уровне по сравнению с углами отпечатка, стороны вогнутые. Таким образом, при отклонении диагонали индентора от направления $[1\bar{2}\bar{1}0]$ меняется механизм выноса материала из-под индентора. Это свидетельствует в пользу того, что плоскость $(1\bar{2}\bar{1}0)$ является плоскостью скольжения в кристалле CeF_3 . Интересно заметить, что картина индентирования плоскости $(10\bar{1}0)$ гексагональных кристаллов ZnO (пр. гр. $P6_3mc$) идентична

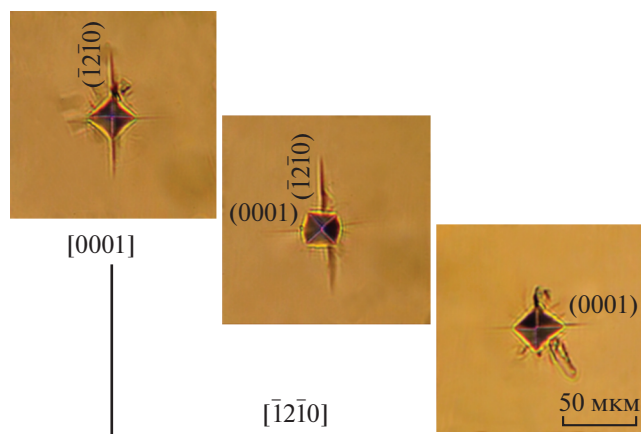


Рис. 5. Картины индентирования плоскости $(10\bar{1}0)$ кристалла CeF_3 при различной ориентировке индентора ($P = 100$ г).

CeF_3 и плоскости $\{1\bar{2}10\}$ также являются плоскостями скольжения для ZnO [32].

ВЫВОДЫ

Методом Бриджмена во фторирующей атмосфере выращены кристаллы CeF_3 (пр. гр. $P\bar{3}c1$) и изучена анизотропия их механических характеристик. Проанализирована изменчивость модуля Юнга, модуля сдвига и коэффициента Пуассона для плоскостей (0001) и $(10\bar{1}0)$. Значения модулей Юнга $E_1 = E_{[0001]} = 195$ и $E_3 = 100$ ГПа являются глобальными максимумом и минимумом для кристалла CeF_3 . Наблюдается значительная анизотропия модуля Юнга, отношение $E_{\text{max}}/E_{\text{min}} = E_1/E_3 = 1.95$. Модуль сдвига G меняется от 34.2 до 65.7 ГПа при растяжении в плоскости $(10\bar{1}0)$ с анизотропией $G_{\text{max}}/G_{\text{min}} = 1.92$.

Значения микротвердости H_V кристалла CeF_3 при $P = 60$ г составляют 2.9 и 2.3 ГПа для плоскостей (0001) и $(10\bar{1}0)$ соответственно. Наличие сильной анизотропии модуля Юнга на плоскости $(10\bar{1}0)$ приводит к искажению формы восстановленного отпечатка на этой плоскости. Коэффициенты анизотропии микротвердости I и II рода $K_I = 1.33$ и $K_{II} = 1.26$.

Из анализа картин индентирования изученных плоскостей следует, что плоскости $\{11\bar{2}0\}$ являются плоскостями первичной спайности в кристалле CeF_3 , а плоскости $\{10\bar{1}0\}$, $\{0001\}$ — плоскостями вторичной спайности. Разрушение кристалла при индентировании происходит только по плоскостям спайности и произвольные трещины отсутствуют.

Авторы выражают благодарность А.Г. Ивановой, Н.Б. Болотиной и О.М. Кугаенко за помощь в обсуждении полученных результатов.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию Федерального научного-исследовательского центра “Кристаллография и фотоника” РАН в части исследования механических характеристик кристаллов и ФГБУН Института проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН (№ АААА-А17-117021310373) в части анализа упругих свойств кристаллов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kobayashi M., Ishii M., Krivandina E.A. et al. // Nucl. Instrum. Methods A. 1991. V. 302. № 3. P. 443.
2. Auffray E., Baccaro S., Beckers T. et al. // Nucl. Instrum. Methods A. 1996. V. 383. № 2–3. P. 367.
3. Shimamura K., Villora E.G., Nakakita S. et al. // J. Cryst. Growth. 2004. V. 264. № 1–3. P. 208.

4. Сорокин Н.И., Соболев Б.П. // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 5. С. 870.
5. Сорокин Н.И., Соболев Б.П. // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 6. С. 891.
6. Сорокин Н.И., Каримов Д.Н., Соболев Б.П. // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 5. С. 750.
7. Кривандина Е.А., Жмурова З.И., Соболев Б.П. и др. // Кристаллография. 2006. Т. 51. № 5. С. 954.
8. Pastor R.C., Harrington J.A., Gorre L.E., Chew R.K. // Mater. Res. Bull. 1979. V. 14. № 4. P. 543.
9. Elias L.R., Flach R., Yen W.M. // Appl. Opt. 1973. V. 12. № 1. P. 138.
10. Su W.-t., Li B., Liu D.-q., Zhang F.-sh. // Infrared Phys. Technology. 2009. V. 52. № 5. P. 204.
11. Molina P., Vasyliov V., Villora E. G., Shimamura K. // Opt. Express. 2011. V. 19. № 12. P. 11786.
12. Mironov E.A., Starobor A.V., Snetkov I.L. et al. // Opt. Mater. 2017. V. 69. P. 196.
13. Starobor A., Mironov E., Palashov O. // Opt. Lett. 2019. V. 44. № 6. P. 1297.
14. O'Connor J.R., Hargreaves W.A. // Appl. Phys. Lett. 1964. V. 4. № 12. P. 208.
15. Дмитриук М.В., Каминский А.А., Щербаков И.А. // ЖЭТФ. 1968. Т. 54. Вып. 6. С. 1680.
16. Sobolev B.P., Fedorov P.P., Steynberg D.B. et al. // J. Solid State Chem. 1976. V. 17. № 1–2. P. 191.
17. Spedding F.H., Beaudry B.J., Henderson D.C., Moorman J. // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. № 4. P. 1578.
18. Greis O., Cader M.S.R. // Thermochim. Acta. 1985. V. 87. № 1. P. 145.
19. Болотина Н.Б., Черная Т.С., Верин И.А. и др. // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 1. С. 36.
20. Laiho R., Lakkisto M. // Philos. Mag. B. 1983. V. 48. № 2. P. 203.
21. Derks M.J., Kopp G. // Proc. SPIE. 1994. V. 2265. P. 82.
22. Hart S. // Phys. Status Solidi A. 1973. V. 17. № 2. P. K107.
23. Laiho R., Lakkisto M., Levola T. // Philos. Mag. A. 1983. V. 47. № 2. P. 235.
24. Кривандина Е.А., Жмурова З.И., Бережкова Г.В. и др. // Кристаллография. 1995. Т. 40. № 4. С. 741.
25. Anthony J.W., Bideaux R.A., Bladh K.W., Niois M.C. Handbook of Mineralogy. V. III: Halides, Hydroxides, Oxides. Mineral Data Publishing, Tucson, Arizona, 1997. 628 p.
26. Paradowski M.L., Korczak W., Misiak L. E., Korczak Z. // Proc. SPIE. 1999. V. 3724. P. 47.
27. Hart S. // Phys. Status Solidi A. 1973. V. 17. № 2. P. K107.
28. Gorodtsov V.A., Lisovenko D.S. // Mech. Mater. 2019. V. 134. P. 1.
29. Goldstein R.V., Gorodtsov V.A., Komarova M.A., Lisovenko D.S. // Scripta Mater. 2017. V. 140. P. 55.
30. Аронова А.М., Бережкова Г.В., Бутахин А.В., Каминский А.А. // Кристаллография. 1990. Т. 35. Вып. 4. С. 933.
31. Боярская Ю.С. Деформирование кристаллов при испытаниях на микротвердость. Кишинев: Штиинца, 1972. 234 с.
32. Демьянец Л.Н., Сизова Н.Л., Лу Л.Е. // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 4. С. 698.